

天津市地方计量技术规范

JJF(津)09—2020

挥发性有机物采样器校准规范

Calibration Specification of Volatile Organic Compounds Samplers

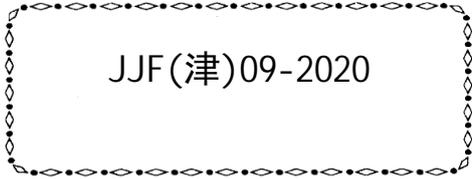
2020—09—28 发布

2020—10—20 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

挥发性有机物采样器 校准规范

Calibration Specification of
Volatile Organic Compounds Samplers



JJF(津)09-2020

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

常 颖 (天津市计量监督检测科学研究院)

王晓明 (天津市计量监督检测科学研究院)

杨 佳 (天津市计量监督检测科学研究院)

参加起草人：

江宁川 (天津市计量监督检测科学研究院)

王振国 (天津市计量监督检测科学研究院)

刘文敬 (天津市计量监督检测科学研究院)

目 录

引言.....	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 计量特性.....	(1)
5 校准条件.....	(2)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 校准用计量标准器及其他设备.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(2)
6.1 瞬时流量示值误差.....	(2)
6.2 流量重复性.....	(3)
6.3 流量稳定性.....	(3)
6.4 累积流量示值误差.....	(3)
6.5 采样管温度示值误差.....	(3)
6.6 大气压示值误差.....	(4)
6.7 环境温度示值误差.....	(4)
7 校准结果的表达.....	(4)
8 复校时间间隔.....	(5)
附录 A 挥发性有机物采样器校准原始记录参考格式.....	(6)
附录 B 挥发性有机物采样器校准结果内页格式.....	(8)
附录 C 瞬时流量示值误差的不确定度评定实例.....	(9)

引 言

本规范旨在为挥发性有机物采样器的计量校准提供完整的技术依据。JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成本规范编写工作的基础性系列规范。

针对挥发性有机物采样器的实际情况，本校准规范的制定参考了 HJ 644-2013《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》、HJ 734-2014《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》。

本校准规范为首次发布。

挥发性有机物采样器校准规范

1 范围

本规范适用于(10~500) mL/min 流量范围的挥发性有机物采样器（以下简称仪器）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 956 大气采样器

JJG 1169 烟气采样器

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

HJ 644 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法

HJ734 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法

凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本规范。

3 概述

挥发性有机物采样器是指使用吸附管直接采集固定污染源废气中挥发性有机物或者富集环境空气中挥发性有机物的专用采样仪器。仪器由流量控制系统、抽气泵、采样管路及吸附管等组成，其工作原理是利用抽气泵以设定的流量将样品气体经采样管路抽到吸附管中，由流量控制系统自动检测到的流量、环境温度、大气压等参数加以运算，控制抽气泵保持相应的采样流量和采样体积，从而完成定量采集的要求。

4 计量特性

挥发性有机物采样器的计量特性应符合表 1 要求。

表 1 挥发性有机物采样器计量性能要求

项目	性能要求
瞬时流量示值误差	± 5%
流量重复性	≤ 2%
流量稳定性	≤ 5%
累积流量示值误差	± 5%
采样管温度示值误差*	± 3℃
大气压示值误差	± 0.5kPa
环境温度示值误差	± 1℃
*不带加热功能的仪器，此项免检。	

注：以上所有指标不是用于合格性判断，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(10~35) °C。

5.1.2 环境湿度：湿度不大于 85%RH。

5.1.3 电源电压：交流电压(220±22) V，电源频率为(50±1) Hz，无影响仪器正常工作的电磁干扰。

5.2 校准用计量标准器及其他设备

5.2.1 流量标准器或装置：工作范围应覆盖被校仪器的流量范围，一般测量范围为(10~500) mL/min，准确度等级不低于 1.5 级。

5.2.2 真空压力表：范围(-50~50) kPa，准确度等级不低于 0.2 级。

5.2.3 秒表：分辨力 0.01s。

5.2.4 空盒气压表：测量范围(87~105) kPa，最大允许误差±250 Pa。

5.2.5 温度计：测量范围(0~50) °C，示值误差不超过±0.5 °C；测量范围(20~200) °C，分度值 0.1 °C，示值误差不超过±0.5 °C。

6 校准项目和校准方法

6.1 瞬时流量示值误差

6.1.1 空载状态下瞬时流量示值误差

将流量标准器的出气端与仪器的进气端直接相连，确保气路不漏气，启动仪器，有控温功能的仪器将温度设定为实验室环境温度，将采样流量调至采样器工作点，选择 20 mL/min、50 mL/min、100 mL/min 作为采样器工作点流量值，待其稳定后记录流量标准器的流量值 Q ，每个工作点重复测量 3 次，按公式(1)计算空载状态下瞬时流量示值误差。

$$\delta = \frac{Q_0 - \bar{Q}}{\bar{Q}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： δ —流量示值误差，%；

Q_0 —被校仪器工作点的流量值，mL/min；

\bar{Q} —流量标准器 3 次测量值的算术平均值，mL/min。

6.1.2 负载状态下瞬时流量示值误差

将流量标准器的出气端、针型阀与仪器的进气端相连，在针型阀与仪器之间的连接管路设置三通连接真空压力表，确保气路不漏气。启动仪器，有控温功能的仪器将温度设定为实验室环境温度，调节真空压力表读数为 4.5kPa，将采样流量调至采样器工作点，待其稳定后记录流量标准器的流量值 Q ，每个工作点重复测量 3 次，按公式(1)计算负载状态下瞬时流量示值误差。

6.2 流量重复性

按照 6.1.1 方式连接，启动仪器，有控温功能的仪器将温度设定为实验室环境温度，将采样流量调至采样器工作点，待流量示值稳定后读取流量标准器示值 Q_i ，按照上述步骤重复独立连续测量 6 次，按公式 (2) 计算流量重复性。

$$S_r = \frac{1}{\bar{Q}_s} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q}_s)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： S_r —流量重复性，%；

Q_i —流量标准器第 i 次的测量结果，mL/min；

\bar{Q}_s —流量标准器 6 次测量值的算术平均值，mL/min；

n —测量次数。

6.3 流量稳定性

按照 6.1.1 方式连接，启动仪器，有控温功能的仪器将温度设定为实验室环境温度，设定仪器流量上限的 50%，待流量稳定后读取流量标准器测量的采样流量并开始计时，连续工作 1h，每隔 15min 读取 1 次，共 4 次，取 5 个读数中最大值 Q_{\max} 和最小值 Q_{\min} ，按公式 (3) 计算流量稳定性 w 。

$$w = \frac{(Q_{\max} - Q_{\min})}{\bar{Q}_R} \times 100\% \quad (3)$$

式中： \bar{Q}_R —流量标准器测量出的平均流量值，mL/min；

Q_{\max} —流量标准器测量出的最大流量值，mL/min；

Q_{\min} —流量标准器测量出的最小流量值，mL/min。

6.4 累积流量示值误差

按照 6.1.1 方式连接，启动仪器，有控温功能的仪器将温度设定为实验室环境温度，设定仪器流量为流量上限的 50%，待流量稳定后读取流量标准器测量的采样流量 q 并开始计时，记录 20min 内仪器累积流量值，按公式 (4) 计算累积流量示值误差。

$$\delta_L = \frac{V - 20q}{20q} \times 100\% \quad (4)$$

式中： δ_L —累积流量示值误差，mL；

V —仪器显示的累积流量值，mL；

q —流量标准器测量值，mL/min。

6.5 采样管温度示值误差

对于带加热功能采样器，启动仪器，开启仪器控温功能，待稳定后将标准温度计探头直接插入采样管中一半位置，不能接触采样管管壁，对 80，100，120℃ 三个温度

点进行校准，示值稳定后，分别记录被校温度点和标准温度计的示值，按公式（5）计算出示值误差。

$$\delta_T = T_i - T_0 \quad (5)$$

式中： δ_T —采样管温度示值误差，℃；

T_i —被校温度点示值，℃；

T_0 —标准温度计测量值，℃。

6.6 大气压示值误差

将仪器与空盒气压表置于同一环境中稳定 1h 后，分别记录仪器的大气压显示值与空盒气压表显示的环境大气压值，按公式（6）计算大气压示值误差。

$$\Delta p = p - p_s \quad (6)$$

式中： Δp —大气压示值误差，kPa；

p —仪器显示大气压值，kPa；

p_s —空盒气压表测量大气压值，kPa。

6.7 环境温度示值误差

将标准温度计与仪器的温度感应探头置于同一环境中稳定 1h 后，启动仪器进入采样状态，分别记录仪器的环境温度与标准温度计显示的温度值，按公式（7）计算环境温度示值误差。

$$\Delta T = T - T_s \quad (7)$$

式中： ΔT —环境温度示值误差，℃；

T —仪器显示环境温度，℃；

T_s —标准温度计测量温度，℃。

7 校准结果的表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书至少包括以下信息：

- (1) 标题，如“校准证书”；
- (2) 实验室名称和地址；
- (3) 进行校准的地点（如果不在实验室内进行校准）；
- (4) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- (5) 送校单位的名称和地址；
- (6) 被校对象的描述和明确标识；
- (7) 进行校准的日期，需要时应说明送校日期；
- (8) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对抽样程序进行说明；
- (9) 校准所依据的技术规范；
- (10) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；

- (11) 校准环境的描述；
- (12) 校准结果及测量不确定度的说明；
- (13) 校准证书签发人的有效标识以及签发日期；
- (14) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- (15) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

复校时间间隔由使用者根据仪器使用情况、仪器本身性能等因素决定，推荐复校时间间隔不超过 1 年。



附录 A

挥发性有机物采样器校准原始记录参考格式

证书编号: _____

委托单位: _____

仪器名称: _____ 仪器型号: _____

生产厂家: _____ 仪器编号: _____

校准日期: _____ 校准地点: _____

校准环境: 温度 _____ °C 湿度 _____ %RH 环境大气压 _____ kPa

计量标准信息:

标准器名称型号: _____ 标准器测量范围: _____

标准器证书编号: _____ 证书有效期: _____

标准器不确定度/准确度等级/最大允许误差: _____

A.1 瞬时流量示值误差:

流量示值	测量值			平均值	示值误差
	1	2	3		

校准结果不确定度:

A.2 流量重复性:

流量示值	测量值						平均值	重复性
	1	2	3	4	5	6		

A.3 流量稳定性:

次数	1	2	3	4	5	平均值	稳定性
测量值							

A.4 累积流量示值误差:

瞬时流量示值	仪器显示的累积流量值	示值误差

A.5 采样管温度示值误差:

被校温度点示值	标准温度计测量值	示值误差

A.6 大气压示值误差:

环境大气压标准值	仪器大气压显示值	大气压示值误差

A.7 环境温度示值误差:

标准温度计显示值	仪器显示环境温度	温度示值误差

校准员: _____ 核验员: _____

校准日期: _____ 年 _____ 月 _____ 日

附录 B

挥发性有机物采样器校准结果内页格式

证书编号: _____

B.1 瞬时流量示值误差

流量示值	测量平均值	示值误差

校准结果的不确定度: _____

B.2 流量重复性: _____

B.3 流量稳定性: _____

B.4 累积流量示值误差: _____

B.5 采样管温度示值误差: _____

B.6 大气压示值误差: _____

B.7 环境温度示值误差: _____

附录 C

瞬时流量示值误差的不确定度评定示例

C.1 方法分析

挥发性有机物采样器（以下称仪器）的瞬时流量示值误差校准是通过标准流量器与被校仪器的显示值的比较来确定被校仪器的示值误差。以下为对一台测量范围（10-200）mL/min 仪器的瞬时流量示值误差校准结果的不确定度评定。

在校准环境中将流量标准器的出气端与仪器的进气端直接相连，确保气路不漏气，启动仪器，有控温功能的仪器将温度设定为实验室环境温度，将采样流量调至采样器工作点，待其稳定后同时记录仪器流量值 Q_0 和流量标准器的流量值 \bar{Q} ，每个工作点重复测量 3 次，计算得到瞬时流量示值误差 δ 。

C.2 测量模型

$$\delta = \frac{Q_0 - \bar{Q}}{\bar{Q}} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中： δ —流量示值误差，%；

Q_0 —被校仪器工作点的流量值，mL/min；

\bar{Q} —流量标准器 3 次测量值的算术平均值，mL/min。

C.3 标准不确定度的评定

C.3.1 标准不确定度 $u(Q_0)$ 的评定

输出量 Q_0 的不确定度来源主要是仪器测量的重复性，可以通过连续测量得到测量数据，采用 A 类评定方法进行评定。

选用一台测量范围为（10-200）mL/min 的仪器进行试验，以 20mL/min，50 mL/min，100 mL/min 工作点流量值为例，重复测量 10 次，得到测量数据如表 C.1 所示。

表 C.1 仪器各点测量数据（单位：mL/min）

工作点流量值	示值 1	示值 2	示值 3	示值 4	示值 5	示值 6	示值 7	示值 8	示值 9	示值 10
20	20.5	20.4	20.7	20.3	20.2	20.4	20.3	20.1	20.2	20.5
50	51.6	51.7	52.1	51.8	51.7	51.8	52.0	51.9	51.8	51.7
100	102.5	103.1	102.8	103.2	103.0	102.4	103.3	102.9	102.7	102.6

由表 C.1，根据根据贝塞尔公式计算得各工作点流量算数平均值及单次实验标准差，根据实际测量情况，在重复性条件下连续测量 3 次，根据公式(C.2)得到测量重复性引

入的标准不确定度,

$$u(\bar{Q}_0) = s/\sqrt{3} \quad (\text{C.2})$$

具体数据见表 C.2。

表 C.2 仪器各工作点测量重复性引入的标准不确定度 (单位: mL/min)

工作点流量值	测量平均值	单次实验标准差	测量重复性引入的标准不确定度
20	20.4	0.18	0.10
50	51.8	0.15	0.09
100	102.9	0.30	0.17

C.3.2 标准不确定度 $u(\bar{Q})$ 的评定

输入量 \bar{Q} 的不确定度主要来源于流量标准器的不确定度, 流量标准器准确度等级优于 1.5 级, 按照按照均匀分布, 根据公式(C.3)得到流量标准器引入的标准不确定度,

$$u(\bar{Q}) = \bar{Q} \times 1.5\%/\sqrt{3} \quad (\text{C.3})$$

具体数据见表 C.3。

表 C.3 仪器各工作点流量标准器引入的标准不确定度 (单位: mL/min)

工作点流量值	测量平均值	流量标准器引入的标准不确定度
20	20.4	0.18
50	51.8	0.45
100	102.9	0.89

C.3.3 合成标准不确定度的评定

C.3.3.1 灵敏系数

$$\text{数学模型: } \delta = \frac{Q_0 - \bar{Q}}{\bar{Q}} \times 100\%$$

$$\text{灵敏系数: } c_1 = \frac{\partial \delta}{\partial Q_0} = \frac{1}{\bar{Q}} \times 100\%$$

$$c_2 = \frac{\partial \delta}{\partial \bar{Q}} = -\frac{Q_0}{\bar{Q}^2} \times 100\%$$

C.3.3.2 标准不确定度汇总表

输入量的标准不确定度汇总表见表 C.4。

表 C.4 标准不确定度汇总表 (单位: mL/min)

工作点流量值	标准不确定度 $u(Q_0)$	标准不确定度 $u(\bar{Q})$	灵敏系数 c_1	灵敏系数 c_2
20	0.10	0.18	0.049	-0.048
50	0.09	0.45	0.019	-0.019
100	0.17	0.89	0.010	-0.009

C.3.3.3 合成标准不确定度的计算

输入量 Q_0 与 \bar{Q} 彼此独立不相关, 其合成标准不确定度可按公式(C.4)计算:

$$u_c^2 = [(\partial\delta/\partial Q_0) \cdot u(Q_0)]^2 + [(\partial\delta/\partial \bar{Q}) \cdot u(\bar{Q})]^2 = [c_1 \cdot u(Q_0)]^2 + [c_2 \cdot u(\bar{Q})]^2 \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

则仪器在不同工作点流量 20mL/min, 50 mL/min, 100 mL/min 的合成标准不确定度分别为 0.87%, 0.85%, 0.86%, 取合成标准不确定度最大值为 0.87%。

C.4 扩展不确定度的评定

扩展不确定度 U_{rel} 为:

$$U_{rel} = k \cdot u_c = 2 \times 0.87\% = 1.8\% \quad (k=2)$$